

1/9/2 (Item 1 from file: 347)  
DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03935968 \*\*Image available\*\*

VACUUM-DEPOSITED CU SERIES PLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN WEATHERABILITY

PUB. NO.: 04-301068 [JP 4301068 A]  
PUBLISHED: October 23, 1992 (19921023)  
INVENTOR(s): TERADA MAKOTO  
KAWAFUKU JIYUNJI  
KATO ATSUSHI  
KIHARA ATSUSHI  
IKEDA TSUGUMOTO  
IRIE KOJI  
APPLICANT(s): KOBE STEEL LTD [000119] (A Japanese Company or Corporation),  
JP (Japan)  
APPL. NO.: 03-091371 [JP 9191371]  
FILED: March 28, 1991 (19910328)  
INTL CLASS: [5] C23C-014/06; C23C-016/00; C23C-028/00  
JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 1035, Vol. 17, No. 124, Pg. 18, March  
16, 1993 (19930316)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To improve the weatherability of a Cu series plated steel sheet by forming an oxide ceramic layer having a specified film thickness on the upper layer of a vacuum deposited Cu or Cu series alloy plated layer formed on the surface of a steel sheet.

CONSTITUTION: By using a vacuum depositing apparatus, e.g. by electron beam heating, a vacuum deposited Cu plated layer is formed on an A\$ killed steel strip 2 with Cu, SiO(sub 2), Al(sub 2)O(sub 3) or the like as evaporating raw materials 8 and 10. An oxide ceramic layer of SiO(sub 2), Al(sub 2)O(sub 3) or the like of Si0.1.mu. is successively formed on the above plated layer to obtain a Cu series plated steel sheet excellent in weatherability. In the case of <0.1.mu. film thickness of the oxide ceramic layer, the uniform coating of the Cu series plated layer on the lower layer is made difficult, so that the decoloration caused by corrosion in the using environment of the Cu series plated layer can not sufficiently be suppressed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-301068

(43) 公開日 平成4年(1992)10月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/06	8414-4K		
	16/00	7325-4K		
	28/00	B 7217-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-91371

(22) 出願日 平成3年(1991)3月28日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 寺田 誠

姫路市御国野町深志野950-2

(72) 発明者 川福 純司

神戸市東灘区魚崎中町1-1-24

(72) 発明者 加藤 淳

神戸市東灘区北青木2-10-6

(72) 発明者 木原 敦史

神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1

(74) 代理人 弁理士 植木 久一

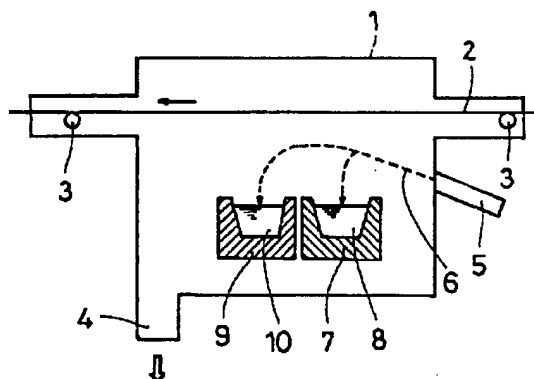
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐候性に優れた蒸着Cu系めっき鋼板

(57) 【要約】

【目的】 意匠性、審美性等の特性が優れた表面処理鋼板であって、しかも耐候性に優れた蒸着Cu系めっき鋼板を提供する。

【構成】 鋼板表面に蒸着Cuめっき層または蒸着Cu系合金めっき層を形成し、その上に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 等の酸化物系セラミックス層を $0.1\mu m$ 以上形成する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板表面に蒸着Cuめっき層または蒸着Cu系合金めっき層が形成され、その上層に0.1 $\mu$ m以上の酸化物系セラミックス層が形成されてなることを特徴とする耐候性に優れた蒸着Cu系めっき鋼板。

【請求項2】 蒸着Cuめっき層または蒸着Cu系合金めっき層と、酸化物系セラミックス層との反応層を、中間層として有する請求項1記載の耐候性に優れた蒸着Cu系めっき鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、建材、家庭用電気製品、建材等に用いられる、耐候性に優れた蒸着Cu系めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 Cu系めっき鋼板は意匠性、審美性等の特性が優れた表面処理鋼板であり、生産コストも比較的安価であることから建材、家電製品、各種装飾品等に汎用されており、工業的には一般に電気めっき法により製造されている。

【0003】 しかしながら上記Cu系めっき鋼板は、湿潤雰囲気環境下や硫化水素または亜硫酸ガスを含む環境下では、腐食によりCuめっき層表面に亜酸化銅、酸化銅、塩基性硫酸銅等の腐食生成物が生じてしまい、Cu系めっき層の表面に変色が生じ、Cu系めっき鋼板の優れた審美性を損なってしまうという問題点を有している。また塩化物イオン等が存在する塩水環境下では、Cu系めっき層の腐食による塩基性塩化銅等が生成し、めっき層表面の変色を生じるとともに、めっき層のピンホールを通してめっき基板が腐食し、赤錆が発生するに至る。特にめっき基板が通常の冷延鋼板の場合は、電気化学的にCu系めっき層よりもめっき基板の方が電位が卑であるため、めっき層にピンホールが存在すると、基板である冷延鋼板とめっき層とのガルバニック作用により鋼板の腐食が加速され、早期に赤錆を発生して審美性を損なうものである。

【0004】 そこで上記Cu系めっき鋼板の耐候性、耐食性改善のために種々の方法が提案されている。例えばCu系めっき鋼板に後処理を施して、めっき表面に各種クロメート皮膜を形成したもの、BTA（ベンゾトリアゾール）処理により銅とBTAの化合物皮膜を形成したものや有機皮膜処理を施したもの等があるが、これらの皮膜は非常に薄いものであることから加工時や腐食によって破壊や損傷が生じ易く、改善効果の確実性に乏しいという欠点があり、耐候性、耐食性は十分でない。

【0005】 また一方では、Cu系めっきを施すめっき基板、即ち素地鋼板の耐食性を改善する方法が検討されており、具体的にはCr含有鋼板や各種ステンレス鋼板がめっき基板として使用されている。しかしながら、この様な被めっき材を使用すれば耐食性は向上されるが、

2

必然的に製品コストはかなり高いものとなり、安価な表面処理材料であるという利点を失ってしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の様な事情に着目してなされたものであって、耐候性に優れた蒸着Cu系めっき鋼板の提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成した本発明の蒸着Cu系めっき鋼板とは、鋼板表面に蒸着Cuめっき層または蒸着Cu系合金めっき層が形成され、その上層に0.1 $\mu$ m以上の酸化物系セラミックス層が形成されてなることに要旨を有するものである。また蒸着Cuめっき層または蒸着Cu系合金めっき層と酸化物系セラミックス層の反応層を中間層として有していてもよい。

【0008】

【作用】 本発明者らは、かねてより真空蒸着法によるCu及びCu合金めっきに関する研究を行なっており、例えばめっき層中にZn、Al、Ni、Sn等の合金化元素を添加した各種蒸着Cu系合金めっき鋼板を作製し、その耐食性、耐候性、美観性等を検討してきた。これら蒸着Cu系合金めっき鋼板の耐候性は、合金化元素の添加によって蒸着純Cuめっき鋼板より優れたものとなるものもあるが、前記した様に亜硫酸、硫化水素を含有する環境下や湿潤環境下及び塩水環境下では、耐候性、耐食性が不十分であり、改善の余地を残していた。

【0009】 本発明者らは、これら蒸着Cu系めっき鋼板の耐候性改善を図るために被めっき材の耐食性改善の検討を行い、特定量のCrを含有する被めっき材を用いると共に、蒸着Cu系めっき層の付着量を規定することにより、優れた耐候性を有する蒸着Cu系めっき鋼板が得られることを見い出し、先に出願を済ませた（出願日：平成2年3月19日）。上記発明によればめっき基板の耐食性を改善することによって、蒸着Cu系めっき鋼板の耐候性は確実に向上するが、めっき層自身の耐食性及び耐候性が不十分なために、使用環境が厳しいところでは蒸着Cu系めっき層の腐食による変色現象が避けられず、美観性を損なう場合がある。

【0010】 そこで今度は、蒸着Cuめっき層自身の耐候性、耐食性を改善することを目的として、使用環境下から該めっき層を保護し、変色を防止するためのコーティング処理について検討した。その結果、蒸着Cu系めっき層表面の上層に酸化物系セラミックス層をある膜厚以上施せば、優れた耐候性を有する蒸着Cu系めっき鋼板が得られることを見い出し、本発明に至った。

【0011】 即ち本発明に係る蒸着Cu系めっき鋼板とは、素地鋼板側の下層に蒸着Cuめっき層または蒸着Cu合金めっき層が形成され、上層に酸化物系セラミックス層が0.1 $\mu$ m以上形成されたものであり、下層のCu系めっき層と上記の酸化物系セラミックス層との間に両

層の反応層を有する構造となったものであってもよい。

【0012】上記酸化物セラミックス層の膜厚は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上必要である。膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 未満では、該酸化物セラミックス層によって下層のCu系めっき層を均一に覆うことが困難であり、結果として下層にあるCu系めっき層の使用環境下における腐食による変色を十分に抑制することが出来ず、酸化物セラミックス層が保護層、バリアー層としての役割を十分に発揮できない。従って該酸化物セラミックス層の膜厚は $0.1\mu\text{m}$ 以上必要であり、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

【0013】尚、本発明は上記酸化物セラミックス層の膜厚の上限を特に限定するものではなく、膜厚の増加とともに耐食性の向上が可能である。但し、酸化物セラミックス層の膜厚を増加していくと、場合によっては蒸着Cu系めっき鋼板の有する光沢、色調等が変化して、特有の美観性を損なうことがある。また、本発明に係る鋼板を加工して使用する場合には、酸化物セラミックス層の膜厚が $20\mu\text{m}$ 以上になると、該酸化物セラミックス層の塑性変形能の乏しさからプレス加工等の成形加工時に酸化物セラミックス層自身がパウダリングを起こし易くなり、めっき層の加工性低下を招く恐れがある。更に、製造コストの点からも該酸化物層を必要以上に厚くすることは経済的に不利である。従って上記酸化物セラミックス層の厚さは、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。

【0014】また本発明は上記酸化物セラミックス層を構成する酸化物の種類によっても限定されるものではないが、使用時に変質しにくいこと、特に大気中の水分と反応して水酸化物やオキシ水酸化物になりにくいもの、ハロゲンイオンと反応してハロゲン化物になりにくいものが好ましい。例えば、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化亜鉛等の1種または2種以上の複合酸化物および複層酸化物が挙げられる。

【0015】下層のCu系めっき層の種類については、蒸着純Cuめっきの他に各種蒸着Cu合金めっきを採用することが可能であり、蒸着Cu系めっきである限り特に制限はない。例えば、合金化元素としてZnまたはAlを適当量含有せしめた蒸着Cu-Zn、Cu-Al合金めっきは、黄色色を呈し審美性に優れたものとなる。

【0016】また上記のCu系めっき層の膜厚についても、特に限定されるものではないが、耐食性の点から、めっき層のピンホールが出来る限り少ないことが好ましく、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上が好ましい。一方上記Cu系めっき層の膜厚を増加していくと、めっき層のピンホールが減少して耐食性は向上するものの、製造コストの点からめっき膜厚を必要以上に厚くすることは経済的に不利である。従ってCu系めっき層の膜厚は、 $60\text{g}/\text{m}^2$ 以下が望ましく、より好ましくは $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。

【0017】尚、本発明に係る蒸着Cu系めっき鋼板のめっき層構造は、少なくとも上層の酸化物セラミックス層と下層のCu系めっき層の2層構造を有していればよいが、さらに中間層として最下層の蒸着CuまたはCu系合金めっき層と最上層の酸化物セラミックス層の反応層を有していてもよい。この様な中間層は必ずしも形成される必要はないが、上層の酸化物セラミックス層と下層のCu系めっき層の種類及び組合せ、更には本発明を得るための製造方法、種類によって形成される場合がある。この中間層の存在によって耐候性が大きく向上するものではないが、上記中間層は主として上層の酸化物層と下層のCu系めっき層の層間密着性の向上に寄与し、加工時に上層と下層との間で生じるめっき層の割れ及び剥離現象を抑制して、めっき層自身の加工性を向上させる。また上記中間層は、上層の酸化物層の膜厚が大きい場合に特に有効である。中間層の膜厚は製造条件によって決まるものであり、特に限定するものではないが、下層のCu系めっき層及び上層の酸化物セラミックス層の膜厚に比べて、非常に薄いものでよい。

【0018】尚本発明は蒸着めっき層を素地鋼板上に形成するための加熱蒸発源によっても特に限定されるものではなく、蒸着金属や酸化物の種類によっては抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子線(EB)加熱、レーザービーム加熱等を適宜使用することができる。中でも電子線は高エネルギーおよび高エネルギー密度を有しておりメンテナンス性に優れ、電子線の発生・停止を容易に行なうことが出来るという点で有利な加熱手段であるといえる。また電子線は蒸発させたい原料の表面に直接照射されるので、加熱・蒸発効率が高く、結果として各蒸発原料の蒸発速度を大きくすることができるとともに、バルク状の酸化物を直接蒸発させれば蒸気圧の小さい酸化物でも比較的容易に蒸発させることが可能となる。以上の点から、工業的生産を行う場合、電子線加熱は最も有効な手段の1つと考えられる。

【0019】また、本発明に係る製造方法において蒸着方法とは、広義の真空蒸着法を意味し、通常の蒸着法以外に各種イオンプレーティング法、各種スパッタリング法、各種CVD法も本発明の表面処理材料を得るための手段として含まれる。特にイオンプレーティング法を採用すれば、蒸発金属の蒸気が有するエネルギーが通常の真空蒸着に比べて高くなるので、得られる蒸着めっき鋼板のめっき密着性の向上、めっき層のピンホール低減による耐食性の更なる向上が可能となり好ましい。

【0020】尚本発明において蒸着Cu系めっき層を施す被めっき材としては、鋼板である限り特に限定されるものではなく、通常の冷延鋼板をはじめとして、ステンレス鋼板、高合金鋼板等が含まれる。また、本発明では板状のものを代表的に取上げたが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で棒状、管状のものに本発明を変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0021】更に本発明の蒸着Cu系めっき鋼板を実際に使用するに当たり、後処理として各種クロメート処理または/及び有機樹脂被覆処理を施せば、更なる耐食性向上、耐指紋性等の向上が可能である。

【0022】

【実施例】＜実施例1＞A1キルド鋼帯を被めっき基材として、図1で示した装置を用いて種々の条件にて蒸着Cu系めっき鋼板を連続的に製造することを試みた。

【0023】製造条件の概要を下記に示す。

- ・被めっき材： A1キルド鋼帯
  - ・被めっき材前処理：  
アルカリ電解脱脂後に真空中に導入し、電子線照射による加熱及びA rイオンボンパードメントによる鋼帯表面の活性化前処理を行なった。
  - ・めっき前の被めっき材温度： 300℃
  - ・蒸発原料A（図1中の8に該当）： Cu
  - ・蒸発原料B（図1中の10に該当）： SiO<sub>2</sub>またはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - ・蒸発槽A（図1中の7に該当）： グラファイト系蒸発槽
  - ・蒸発槽B（図1中の9に該当）：  
SiO<sub>2</sub>の場合：グラファイト系蒸発槽  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合：水冷式銅製蒸発槽
  - ・蒸発原料の加熱蒸発源： ビアス型電子銃（最大出力300kW）
  - ・電子線の走査方法等：  
磁場による電子線の偏向、蒸発原料表面上の走査（スキヤニング）及び蒸発槽間のジャンピング
  - ・蒸着室真空度： 約 $1 \times 10^{-1}$ Pa
- 耐候性評価試験は以下の3つの方法により行った。
- 【0024】評価試験1

温度50℃、相対湿度98%RHの恒温恒湿促進試験を360時間実施した後、供試材表面の変色状況、錆発生状況を観察し、耐候性を次の様に評価した。

○：変色、錆発生が全くまたは殆どなく、耐候性優れる

△：変色、錆発生が多少生じ、耐候性やや劣る

×：変色、錆発生が激しく生じ、耐候性劣る

【0025】評価試験2

サンシャインウェザー試験装置を用いて、耐候性を評価した。

10 試験条件：照射時 温度60℃ 相対湿度50%RH  
30分

暗黒時 温度35℃ 相対湿度95%RH 30分

照射時－暗黒時の計60分を1サイクルとして計50サイクル実施試験後の供試材表面の変色状況、錆発生状況を観察し、耐候性を次の様に評価した。

○：変色、錆発生が全くまたは殆どなく、耐候性優れる

△：変色、錆発生が多少生じ、耐候性やや劣る

×：変色、錆発生が激しく生じ、耐候性劣る

【0026】評価試験3

20 人口雨試験を行い、耐候性を評価した。

試験時間：試験溶液 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液（温度40℃）

サイクル試験条件：噴霧 16時間→放置 8時間 を1サイクルとし、20サイクル実施

試験後の供試材表面の変色状況、錆発生状況を観察し、耐候性を次の様に評価した。

○：変色、錆発生が全くまたは殆どなく、耐候性優れる

△：変色、錆発生が多少生じ、耐候性やや劣る

×：変色、錆発生が激しく生じ、耐候性劣る

30 結果は表1に示す。

【0027】

【表1】

No.	酸化物層 (上層)		Cu系めっき層 (下層)		耐候性評価結果			備 考
	種 類	膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	種 類	付着量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	試験-1	試験-2	試験-3	
1	SiO <sub>x</sub>	0.1	純Cu	40	○	○	○	実施例
2	〃	0.5	〃	40	○	○	○	〃
3	〃	1	〃	20	○	○	○	〃
4	〃	5	〃	20	○	○	○	〃
5	〃	0.04	〃	40	×	×	△	比較例
6	〃	無し	〃	40	×	×	×	〃
7	Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	0.2	〃	40	○	○	○	実施例
8	〃	0.8	〃	40	○	○	○	〃
9	〃	2	〃	20	○	○	○	〃
10	〃	5	〃	20	○	○	○	〃
11	〃	0.03	〃	40	×	×	△	比較例

【0028】No. 1～4及びNo. 7～10は本発明の実施例であり、いずれも優れた耐候性を有している。これに対してNo. 5, 6及びNo. 11は酸化物セラミックス層が形成されていないか、膜厚が薄過ぎる場合の比較例であり、耐候性に乏しい。

【0029】＜実施例2＞実施例1と同様A1キルド鋼帯を被めっき基材として、図2で示した装置を用いて種々

20\*々の条件にて蒸着Cu系めっき鋼板を連続的に製造することを試みた。

【0030】製造条件は蒸着原料及び蒸発槽を下記の通りとした以外、実施例1と同様にして、前記耐候性評価試験を行った。結果は表2に示す。

【0031】

【表2】

No.	酸化物層 (上層)		Cu系めっき層 (下層)		耐候性評価結果			備 考
	種 類	層 厚 ( $\mu\text{m}$ )	種 類	付着量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	試験-1	試験-2	試験-3	
12	SiO <sub>x</sub>	0.2	Cu-10%Zn	20	○	○	○	実施例
13	〃	1	〃	20	○	○	○	〃
14	〃	4	〃	20	○	○	○	〃
15	〃	0.02	〃	20	△	×	△	比較例
16	〃	無し	〃	20	×	×	×	〃
17	電気純Cuめっき鋼板			40	×	×	×	〃
18	電気黄銅めっき (Cu-30%Zn) 鋼板			20	×	×	×	〃
19	電気純Cuめっき鋼板 (クロメート処理材*)			40	△	×	△	〃
20	電気純Cuめっき鋼板 (有機波覆処理材**)			40	△	△	○	〃

\* : クロメート付着量 30 $\text{mg}/\text{m}^2$

\*\* : ポリエチレン系樹脂塗布 (0.5 $\text{g}/\text{m}^2$ )

【0032】No. 12～14は本発明の実施例であり、いずれも優れた耐候性を有している。一方No. 15～20は比較例であり耐候性に乏しい。No. 15は酸化物セラミックス層の膜厚が薄く、No. 16は酸化物セラミックス層が形成されていない。No. 17～20は従来例を

示すものである。

- ・ 蒸発原料A (図2中の8に該当) : Cu
- ・ 蒸発原料B (図2中の10に該当) : Zn
- ・ 蒸発原料C (図2中の12に該当) : SiO<sub>2</sub>
- ・ 蒸発槽A (図2中の7に該当) : グラファイ

ト系蒸発槽

・蒸発槽B(図2中の9に該当): グラファイ

ト系蒸発槽

・蒸発槽C(図2中の11に該当): グラファイ

ト系蒸発槽

【0033】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されているので、耐候性に優れた蒸着Cu系めっき鋼板が提供できることとなった。

【図面の簡単な説明】

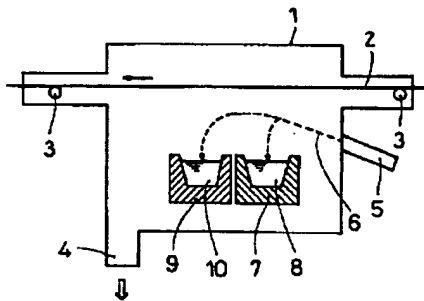
【図1】蒸着めっき装置の代表例を示す概略説明図である。

【図2】蒸着めっき装置の代表例を示す概略説明図である。

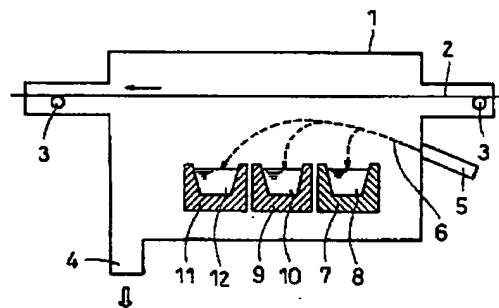
【符号の説明】

- 1 真空蒸着室
- 2 被めっき鋼帯
- 3 サポートロール
- 4 真空排気系装置
- 5 電子銃
- 6 電子線
- 7 蒸発槽A
- 8 蒸発原料A
- 9 蒸発槽B
- 10 蒸発原料B
- 11 蒸発槽C
- 12 蒸発原料C

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 池田 貢基

神戸市灘区篠原伯母野山町2-3-1

(72)発明者 入江 広司

加古川市平岡町二俣1012